This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



In re application of: SHIMIZU, KOZO

Serial No.: 10/087,913

Filed: March 5, 2002

For. CONDUCTIVE PARTICLES, CONDUCTIVE COMPOSITION, ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING METHOD

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Date: April 5, 2002

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2001-061326, filed March 6, 2001

In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. <u>01-2340</u>.

Respectfully Submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

Donald W. Hanson Attorney for Applicant

Reg. No. 27,133

DWH/my

Atty. Docket No. 020263 Suite 1000,1725 K Street, N.W. Washington, D.C. 20006 (202) 659-2930

-23850

- ARCENED PATENT TRADEMARK OFFICE



日本国特許庁 10-00 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 6日

出願番号

Application Number:

特願2001-061326

[ST.10/C]:

[JP2001-061326]

出 願 人 Applicant(s):

富士通株式会社

RECEIVED
TO 1700

2002年 2月22日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 及川耕建

【書類名】

特許願

【整理番号】

0041220

【提出日】

平成13年 3月 6日

【あて先】

特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】

C09J 9/02

C09J 11/04

C09J201/00

H01B 1/22

【発明の名称】

伝導性粒子、伝導性組成物、電子機器および電子機器製

造方法

【請求項の数】

10

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士

通株式会社内

【氏名】

清水 浩三

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士

通株式会社内

【氏名】

山岸 康男

【特許出願人】

【識別番号】

000005223

【氏名又は名称】

富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】

100094525

【弁理士】

【氏名又は名称】

土井 健二

【代理人】

【識別番号】

100094514

【弁理士】

【氏名又は名称】

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041380

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9704944

【プルーフの要否】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 伝導性粒子、伝導性組成物、電子機器および電子機器製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sn, Bi, In, Pbおよびこれらの2以上の任意の組合 わせによる合金との群から選ばれる、いずれか少なくとも2つの材料を互いに接 触させてなる伝導性粒子であって、

当該いずれか少なくとも2つの材料の内の少なくとも2つの材料が、230℃ 未満の加熱により、融点が230℃未満の合金を生成し得る伝導性粒子。

【請求項2】 上記の互いに接触させてなる伝導性粒子が、上記のいずれか少なくとも2つの材料のうちの1つを基材とし、他の1つを被覆材料として被覆した伝導性粒子であることを特徴とする請求項1に記載の伝導性粒子。

【請求項3】 上記のいずれか少なくとも2つの材料が、

· Snと、

Bi, Inのうちから選ばれた少なくとも1種類の材料であることを特徴とする請求項1または2に記載の伝導性粒子。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の伝導性粒子と、

硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の 熱可塑性樹脂と

を含む伝導性組成物。

【請求項5】 上記の硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂が、エポキシ系,フェノール系,アクリル系の熱硬化性樹脂およびポリエチレン系、ポリエステル系、ポリプロピレン系,アクリル系の熱可塑性樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする請求項4に記載の伝導性組成物。

【請求項6】 230℃以上の融点を有する金属または合金の領域と、

230℃未満の融点を有する合金の領域と、

熱硬化樹脂および/または熱可塑性樹脂よりなる領域と を有する伝導性組成物層であって、

当該伝導性組成物層の上面と下面との少なくとも一部が、当該230℃未満の

融点を有する合金の領域によって結ばれている伝導性組成物層を有することを特 徴とする電子機器。

【請求項7】 230 \mathbb{C} 以上の融点を有する金属または合金の領域が、Sn , Bi およびPb の群から選ばれる、いずれか少なくとも1 つの材料から構成されており、

230℃未満の融点を有する合金の領域が、Sn, Bi, InおよびPbの群から選ばれる、いずれか少なくとも2つの組合わせによる合金から構成されている

ことを特徴とする請求項6に記載の電子機器。

【請求項8】 上記伝導性組成物層を、半導体素子と冷却部材、半導体素子と基板、リード端子と基板の内の少なくとも一つの組合わせの間に有することを特徴とする請求項6または7に記載の電子機器。

【請求項9】 請求項1~3のいずれかに記載の伝導性粒子と、

硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の 熱可塑性樹脂と

を含む伝導性組成物を付着させ、230℃未満の温度で熱処理する工程を含む電子機器の製造方法であって、当該処理の終了時に当該組成物層が伝導性を有するようにする、電子機器の製造方法。

【請求項10】 上記の硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂が、エポキシ系,フェノール系,アクリル系の熱硬化性樹脂およびポリエチレン系、ポリエステル系、ポリプロピレン系,アクリル系の熱可塑性樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする請求項9に記載の電子機器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱伝導性の高い熱伝導性組成物層、その層の形成に使用できる、熱 伝導性粒子、熱伝導性組成物、その熱伝導性組成物層を層間に有する電子機器お よび熱伝導性組成物層の形成方法に関する。そして、主に接着性を必要とする場 合に関する。

[0002]

更に詳しくは、半導体素子等の電子部品や実装基板などの発熱体と放熱体やその他の部品との間の接着層として使用した場合に、熱伝導性の高い熱伝導性組成物層およびその原材料、それが適用される電子部品、その形成方法に関する。

[0003]

なお、本願発明では、この熱伝導性が金属または合金の存在によって達成できるものであることから、熱伝導性に優れることは同時に電気伝導性に優れることも意味し得る。故に、本願発明は、電気伝導性の高い電気伝導性組成物層、その層の形成に使用できる、電気伝導性粒子、電気伝導性組成物、その電気伝導性組成物層を層間に有する電子機器および電気伝導性組成物層の形成方法にも関する

[0004]

すなわち、本願明細書において、「伝導性」とは、「熱伝導性」と「電気伝導性」との両者を含むものである。

[0005]

【従来の技術】

近年の半導体素子などの電子機器においては、高密度実装・高集積化が進行し 、さらに高速性が要求されている。

[0006]

これに伴い電子部品の駆動時における発熱量が増大する傾向にあり、効率良く冷却を行わないと電子部品の性能を低下させる恐れがある。

[0007]

電子部品を冷却する方法の1つとして、半導体素子やこれら電子部品を搭載した回路基板にヒートシンク等をダイボンディング接合する方法が用いられている。この場合、冷却効率を向上させるためには、ヒートシンクの性能を向上させることは勿論であるが、ヒートシンク等の冷却部品と電子部品の接合に供する接合材料の熱伝導性を高めることが必要である。

[0008]

このため、電子部品等とヒートシンクの間に熱伝導性の高い接合材料を用いることによって、冷却効率を向上させる手法が採用されている。すなわち、熱伝導性の高いフィラー粉末を、エポキシ樹脂やシリコーン樹脂などと適宜混合して熱伝導性を付与し、この材料を用いてヒートシンク等とLSI素子等の電子部品を接合することで冷却効率を向上させている

また、CSP等のLSI素子のパッケージではLSI素子にCu等のヒートスプレッダをシリコーン樹脂等の接着剤を介してダイボンディング接合しており、この時もこれら接合材料に対して熱伝導性の高い材料が求められている。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

これまではこのような材料として熱伝導性の高い金属無機化合物、たとえば酸化アルミニウム($A1_2O_3$)、窒化アルミニウム(A1N)粉末やシリカ(SiO_2)粉末をエポキシ樹脂やシリコーン樹脂に混ぜ込んで使用したりしていた。

[0010]

そしてこの時、混合するフィラー粉末および樹脂材料には、電子部品のショートを防止する目的として絶縁性の高い材料を用いていた。

[0011]

しかし、これら無機物のフィラーを混合した実装形態では熱伝導率を飛躍的に 向上させるには限界があるとともに、さらに冷却効率の改善を図るには材料の高 純度化等を図る必要が有り、材料コストの面で問題となってきている。

[0012]

一方、上記のごとく絶縁性の高い材料を必要とする主な理由の一つは、接合時に接合領域からはみ出した接合材料が他の部品と接触することによって、電子部品のショートが生じることであるため、このようなはみ出しさえなければ、接合部に金属接合を適用することが可能な場合も多く、熱伝導率の大幅な向上による、大幅な冷却効率の改善を見込み得る。

[0013]

このような技術として、特開平8-227613には、Cu粉末にSn等をコーティングした材料とポリイミド等の硬化温度の高い熱硬化性重合体とよりなる

組成物の熱処理により、コーティング金属を溶融させ、互いに結合させることが 提案されている。

[0014]

しかし、この発明においては、具体的には、たとえば、コーティング金属である S n を溶融させるために S n の融点(2 2 1 ℃)以上に加熱する必要があると同時に、熱硬化性樹脂を硬化させるために 3 0 0 ~ 4 0 0 ℃で熱処理する必要が生じるといった、高温処理が開示されているだけであり、基板や L S I およびその周辺材料への熱的なダメージの問題の回避が困難である。

[0015]

また、特開平10-265748にも、同様の技術が開示されており、この場合は、230℃で熱処理する技術が開示されている。

[0016]

しかしながら、この発明でも、コーティング金属を溶融させるために、コーティング金属の融点以上の温度に加熱する必要があり、熱処理温度の選択の自由度は小さい。

[0017]

【課題を解決するための手段】

本発明は、新しい伝導性組成物層、その層の形成に使用できる新しい伝導性粒子、新しい伝導性組成物、その伝導性組成物層を層間に有する新しい電子機器および伝導性組成物層の新しい形成方法である。

[0018]

なお、本願発明に係る伝導性組成物層、その層の形成に使用できる新しい伝導性組成物は、接着層または接着剤組成物として使用されることが多いと考えられることから、本願明細書においては、伝導性組成物層、伝導性組成物に代えて伝導性接着剤組成物層、伝導性接着剤組成物と言う用語を使用する場合もあるが、本願発明は、その他の、接着剤として使用しない分野も包含するものであることはいうを待たない。

[0019]

本願発明の1つの態様は、Sn, Bi, In, Pbおよびこれらの2以上の任

意の組合わせによる合金との群から選ばれる、いずれか少なくとも2つの材料を 互いに接触させてなる伝導性粒子、 である。

[0020]

すなわち、本願発明は上記の金属または合金を相互に接触させることにより、 接着剤組成物層を形成する場合等に、その熱処理温度で、新たに合金よりなる領域を組成物層内に形成せしめることにより、伝導性を発揮するものである。

[0021]

本願発明の他の1つの態様は、上記の伝導性粒子と、硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂とを含む伝導性組成物である。

[0022]

上記の伝導性粒子と上記のような比較的低温で処理できる樹脂とを組み合わせることにより、たとえば、基板やLSIおよびその周辺材料への熱的なダメージの問題の回避しつつ、良好な伝導性組成物層の形成が可能となる。

[0023]

本願発明のさらに他の1つの態様は、230℃以上の融点を有する金属または 合金の領域と、230℃未満の融点を有する合金の領域と、熱硬化樹脂および/ または熱可塑性樹脂よりなる領域とを有する伝導性組成物層であって、当該伝導 性組成物層の上面と下面との少なくとも一部が、当該230℃未満の融点を有す る合金の領域によって結ばれている伝導性組成物層である。

[0024]

230℃以上の融点を有する金属または合金の領域が、Sn, BiおよびPb の群から選ばれる、いずれか少なくとも1つの材料から構成されており、230 ℃未満の融点を有する合金の領域が、Sn, Bi, InおよびPbの群から選ばれる、いずれか少なくとも2つの組合わせによる合金から構成されていることが望ましいことが判明した。

[0025]

なお、本願発明において、上記のごとく「熱硬化樹脂」という場合は、熱硬化

後の樹脂を意味するが、同時に熱硬化完了前の樹脂をも意味する。すなわち、硬化反応の中間体および出発物質である熱硬化性樹脂をも含んで意味する場合がある。

[0026]

この伝導性組成物層は、最終的に得られる伝導性組成物層として優れた伝導性 を発揮するのみならず、伝導性組成物層を形成中の段階にも技術的効果を発揮す る。

[0027]

すなわち、上記のような230℃未満の融点を有する合金の領域を有することにより、たとえば伝導性組成物層の熱処理の際に、合金が溶融しているために、合金同士の接合がより促進され、また、230℃以上の融点を有する金属または合金の領域との間での合金形成反応が促進される。

[0028]

さらに、伝導性組成物層の上面と下面との少なくとも一部が、当該230℃未満の融点を有する合金の領域によって結ばれていることにより、外部からの入熱が伝導性組成物層の内部に迅速に伝達される。

[0029]

さらに、230℃以上の融点を有する金属または合金の領域は、伝導性組成物層の中にあって固体状態を維持できるため、外部からの圧力があった場合にも伝導性組成物層の層厚の減少に対抗でき、従ってダイボンディング等の際に伝導性組成物の外部へのはみ出しを防止できるのである。

[0030]

このようにして、この伝導性組成物層は、伝導性組成物層自体の形成を促進する働きをもするものである。

[0031]

本願発明のさらに他の態様としては、このような伝導性組成物層の形成方法およびこのような伝導性組成物層を、半導体素子と冷却部材、半導体素子と基板、リード端子と基板の内の少なくとも一つの組合わせの間に有する電子機器電子機器がある。

[0032]

【発明の実施の形態】

以下、本願発明の実施の形態を、例示や図表等により説明する。ただし、本願発明はこれらの例示や図表等によって制限されるものではなく、また、本願発明の趣旨に合致する限り、他の実施の形態も本願発明の範疇に属することは言うまでもない。

[0033]

なお、下記においては、組成物または組成物層に使用される樹脂成分として、主に、熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂を例にして説明してあるが、本願発明においては、熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂に代えて、あるいは熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂と共に熱可塑性樹脂を使用することも可能である。この場合、熱硬化性樹脂の硬化温度に対応する概念は融点である。すなわち、たとえば、下記において、熱硬化性樹脂の硬化温度が230℃未満が望ましい場合は、熱可塑性樹脂の場合には融点が230℃未満が望ましいことも意味する。

[0034]

[0035]

このように本願発明に係る金属は、合金の状態になると比較的低い共晶点温度 や融点を示す場合が多く、この性質を利用することによってそれぞれ独立した伝 導性粒子を用いて、連続した伝導性の良い領域を有する組成物層を形成すること ができる。

[0036]

この様子を、基材となるSnの表面に表面をBiで被覆した伝導性粒子とエポキシ樹脂とよりなる伝導性組成物を例に取り上げて説明すると次のようになる。

[0037]

すなわち、基材となるSnの表面をBiで被覆した伝導性粒子とエポキシ樹脂

とを混合して作製した組成物を共晶点である137℃以上の温度に加熱すると、 最初にSnとBiの界面付近で共晶反応を生じ、基材であるSnの表面にSnと Biとよりなる合金の液相を生じる。

[0038].

この場合、一般的には、SnとBiとからの合金生成による液相の形成の方が エポキシ樹脂の硬化より速く進行するため、互いに接合した伝導性の良い領域が 形成された後に順次樹脂の硬化が進むことになる。

[0039]

その結果エポキシ樹脂の硬化が終了した時点では、上記伝導性組成物の伝導性が顕在化するのである。

[0040]

他のInや鉛系でもそれぞれの共晶点(固相線温度)以上の温度から同様の接合プロセスが進行する。したがって、これら合金組成の金属の組み合わせを適宜変えることで、230℃までの比較的低温の硬化温度で実装を行うことが可能である。

[0041]

なお、上記においては共晶点を用いて説明したが、本願発明に係る熱処理で形成される合金は必ずしも共晶点を有する組成に限られない。更に、熱処理で形成される合金は熱処理中に徐々に生成されるものであるから、その組成が必ずしも一定である訳ではなく、濃度勾配を有している場合もある。

[0042]

要するに、Sn, Bi, In, Pbおよびこれらの2以上の任意の組合わせによる合金との群から選ばれる、いずれか少なくとも2つの材料を互いに接触させて、230℃未満の比較的低温の硬化温度でも溶融することのできる合金を生成させ、この合金領域を利用して、組成物に伝導性を付与することが本願発明の特徴の一つである。特に、100~200℃の範囲で合金を生成し得ることが好ましい。

[0043]

なお、このことに伴い、組成物に使用される熱硬化性樹脂の硬化温度が230

℃未満が望ましく、熱可塑性樹脂の融点は230℃未満が望ましい。より望ましくは、共に100~200℃の範囲である。なお、接着強度を考慮すると、熱硬化性樹脂の方が望ましい。

[0044]

本願発明に使用できる熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂としては、エポキシ系、フェノール系、アクリル系の熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂や、ポリイミド系、ポリウレタン系、メラミン系、ウレア系の熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂が挙げられる。

[0045]

エポキシ熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型、テトラヒドロキシフェノルエタン型、ポリアルコールポリグリコール型、グリセリントリエーテル型、ポリオレフィン型、エポキシ化大豆油、シクロペンタジエンジオキシド、ビニルシクロヘキセンジオキシドなどが挙げられ、なかでもビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、(クレゾール)ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

[0046]

また1分子中に1個以上のグリシジル基を有する液状エポキシ化合物を用いることもできる。このような化合物の例としては、フェノキシアルキルモノグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ネオペンチルグルコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、N,Nージグリシジルアニリン、N,Nージグリシジルトルイジン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルおよび液状の各種ポリシロキサンジグリシジルエーテルなどが例示される。特にネオペンチルグルコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが好ましい。

[0047]

本発明に用いるエポキシ硬化剤としては一般的なエポキシ硬化剤を用いることができる。例えば、脂肪族ポリアミン系としてトリエチレンテトラミン、mーキシレンジアミンなどがあり、芳香族アミン系としてはmーフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルフォンなどがあり、第三級アミン系としてはベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールなどがあり、酸無水物系としては無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などがあり、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス系としてはBF3ーピペリジンコンプレックスなどがある。また、ビスフェノールAなどのビスフェノール化合物でも良い。ジシアンジアミド、2ーエチルー4ーメチルイミダゾール、トリス(メチルアミノ)シランなども用いることができる。樹脂系硬化剤としてはリノレン酸二量体とエチレンジアミンなどから作ったポリアミド樹脂、両端にメルカプト基を有するポリスルフィド樹脂、ノボラック系フェノール樹脂などがある。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

[0048]

硬化剤の添加量は硬化剤の種類により異なり、例えば酸無水物系などのように 化学量論的にグリシジル基と反応する場合は、エポキシ当量から最適添加量が決 められる。また触媒的に反応する場合は、3~30重量%が一般的である。これ らの硬化剤の室温での反応性が高い場合は使用直前に開始剤を含む液を樹脂に混 合したり、硬化剤を100μm程度のゼラチンなどのカプセルに封入したマイク ロカプセルにするなどができる。

[0049]

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としてどの様な熱可塑性樹脂でも使用可能であるが、特にポリエチレン系、ポリエステル系、ポリプロピレン系、アクリル系の熱可塑性樹脂が好ましい。

[0050]

また、その構造の中に水素結合性の官能基を有するものが好ましい場合もある。水素結合性を有する官能基としては水酸基、アミド基、ウレア基、イミド基、エステル基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン基、ケトン基などがある。

この様な熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリアミド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリビニルエーテル、ポリサルホン、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、アイオノマー樹脂などが挙げられる。水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂が特に優れている理由は明らかではないが金属との間で水素結合をすることで濡れが良くなるためと考えられる。

[0051]

なお、上記の熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂と熱可塑性樹脂とは混用することも可能である。また、これらの樹脂中には、機械的、物理的、化学的性質を改善するための添加物として、硬化促進剤、難燃剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、沈降防止剤、カップリング剤、モノエポキシ化合物、顔料、消泡剤、腐食防止剤、粘着性付与剤や繊維状、粒状の補強用無機質フィラーなど各種の添加剤を用いることができる。

[0052]

また、使用時の粘度が重要なファクターとなるため、粘度を調製するためにモノエポキシ化合物や例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルーピロリドン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、カルビトールアセテート、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸エチルセロソルブ、酢酸メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等の溶媒を単独あるいは複数の混合系を適当量混合することも可能である。得られる溶液もしくはペースト状物の粘度が5000~400000cp、より好ましくは2000~70000cpであることが作業性の面から好ましい。

[0053]

また、本発明に係る伝導性粒子と樹脂との混合は、各種成分をボールミル、ロールミル、プラネタリーミキサー等の各種混練機を用いて常法により、例えば10~60分間混練する事により行うことができる。混練した伝導性組成物は、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等の方法により、に塗布することができる。

[0054]

なお、上記においては、複数の金属を使用する場合を例示したが、これらの金属が合金である場合においても、上記範囲の比較的低温の合金を生じる限りにおいては本願発明の範疇に含まれる。

[0055]

また、基材の表面を他の金属で被覆した伝導性粒子について説明したが、複数の金属から合金を生成しやすくするには、必ずしもこのような被覆には限られず、これらの金属が互いに接触していることが重要である。なお、その中でも、上記のごとき被覆が望ましい。

[0056]

また、これら組み合わせの中でBiの混合比が多い組成の場合は、Biが脆い 点が懸念されるが本願に係る組成物の接合強度が有利に作用するため問題が生じ にくい。

[0057]

伝導性粒子の形状には特に制限はなく、球状、板状、繊維状等の形状が考えられる。これには通常金属フィラーと呼ばれるものを使用できる。

[0058]

伝導性粒子の平均粒径は、伝導性を高める目的で使用される公知のフィラー粉末と同じ程度、たとえば5~40μmの範囲とするのが好ましい。なお、本願明細書において「平均粒径」とは、「球換算平均直径」を意味し、粒子の体積から、この粒子を球として換算し直した場合の直径を意味する。

[0059]

また、被覆粒子の被覆、基材(Sn、Inおよび/またはPb)の表面相(被覆層)を形成する材料は基材の平均粒径に対して5%以上確保されると、共晶反応を起こし液相を生じ易いことから、 $0.5\sim4~\mu$ mの範囲内が最適である。なお、この膜厚は、被覆前の粒子の表面積と、被覆粒子の体積とから計算で求めることのできる平均値である。

[0060]

5%以上に限定した理由として、表面酸化膜の影響によりめっき皮膜が溶融せ

ず、エポキシ熱硬化性樹脂が硬化した後にはフィラー粉末同士の接合が得られず期待している高伝導性の接合形態が確保できない場合が多くなることによる。

[0061]

なお、15%以上の膜厚にすると基材が全て溶融する割合が高く良好な接合部を形成する。しかし、その反面、熱伝導率の値は合金状態の方が高くなる場合もあり、したがってメッキ膜の膜厚は15%以下が好ましい場合が多い。

[0062]

次に、伝導性粒子の100重量部に対し、10~100重量部の熱硬化性樹脂 および/または熱可塑性樹脂を含むことが望ましい。100重量部を超えると金 属粉末が沈降して組成物層の上下端部までの金属結合としての電気や熱の伝わる パス(経路)が得られず、十分な伝導性が得られないことが多いこと、また10 重量部未満では粘度の上昇によって混練や脱泡等の作業性が低下することおよび 金属部分が露出する可能性が高く樹脂の硬化時に溶出することが多くなることに よる。

[0063]

なお、本発明に用いられる伝導性粒子は種々の方法で製造できるが、例えば、 基材表面に湿式メッキあるいは真空蒸着法などの乾式メッキにより被覆材料層を 形成することで容易に製造することができる。

[0064]

以下に、図1~8により本願発明を例示説明する。

[0065]

図1は、たとえばA1N, A1 $_2$ 0 $_3$ 等の無機質フィラー1をエポキシ樹脂等の熱硬化樹脂2中に分散させた、従来の熱伝導性組成物層の断面を表す。

[0066]

この場合は、無機質フィラー同士の接触が不十分であるため、熱伝導度の大幅な向上は困難である。

[0067]

図2は本願発明に係る金属基材3とそれを被覆する金属層4とからなる伝導性 粒子を樹脂5に分散させた組成物が上層6と下層7とよりなる二つの面状体に挟 まれた状態の断面を示す。すなわち、この例では、二つの金属の相互接触は一つの金属が他の金属を被覆する形態によって達成されている。

[0068]

樹脂5としては、前述のごとく、熱硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂が望ましい。

[0069]

図2においても、樹脂の海の中で金属の一部は互いに接触しており、樹脂のみの場合に比べ幾分かの熱伝導率の向上は認められるが、この段階では後述する互いに接合した合金領域は生じていない。

[0070]

図3は、図2の組成物を加熱し、金属基材3と金属層4とが合金を生成し、その合金が溶融することにより、互いに接合しあい、網目構造の合金領域8を生じ、上層6と下層7とが、合金領域8によって連結されている様子を表す。

[0071]

このような構造については、伝導性組成物よりなる層の作製中に、230℃以上の融点を有する金属または合金の領域と、230℃未満の融点を有する合金の領域と、熱硬化樹脂および/または熱可塑性樹脂よりなる領域とを有する伝導性組成物層であって、当該伝導性組成物層の上面と下面との少なくとも一部が、当該230℃未満の融点を有する合金の領域によって結ばれている伝導性組成物層を生成させると、熱伝導率が向上し、外部から与えられた熱がより迅速に組成物層の内部に伝播し、これによって、合金生成反応および樹脂の効果反応が促進され、また、最終製品における組成物層の熱伝導率を向上させることも可能となる

[0072]

なお、上記の加熱処理においては、組成物層は、最初は良好な伝導性を示していない場合が通常であるが、上記のような合金領域の生成により、最終的には良好な伝導性を有することとなる。従って、上記熱処理の終了時に組成物層が良好な伝導性を有することとなるように、試行錯誤により処理条件を定めることも有用である。

[0073]

なお、この金属基材3は、Sn, BiおよびPbの群から選ばれる、いずれか少なくとも1つの材料から構成されており、合金領域8は、Sn, Bi, InおよびPbの群から選ばれる、いずれか少なくとも2つの組合わせによる合金から構成されていることが、低温の合金を生成する上で好ましい。

[0074]

硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂を樹脂として使用する場合には、上記の加熱は230℃未満の温度で行うのが好ましい。近辺の装置、素子等に熱的ダメージを与えることなく、十分な接着強度と熱伝導度を有する組成物層を実現できるからである。

[0075]

図4は、本願発明に係る伝導性組成物層9を、半導体素子10と、冷却部材(ヒートシンク)11との間に挟んだ場合の断面図である。半導体素子10ははんだバンプ12を介して回路基板13と電気的に接続されている。

[0076]

このような構造と図3の構造とにより、半導体素子10に生じた熱は速やかに ヒートシンク11に移動し、そこで大気中に放出される。

[0077]

図5は、本願発明に係る伝導性組成物層9を、LSI14と、冷却部材(ヒートスプレダ)15との間に挟んだ場合の断面図である。

[0078]

このような構造と図3の構造とにより、LSI14に生じた熱は速やかにヒートスプレダ15に移動し、そこで大気中に放出される。

[0079]

なお、本願発明は、既述のごとく、金属と合金とによって熱伝導性を図るため、熱伝導性ではなく電気伝導性を必要とする用途にも適用可能である。

[0080]

その例を下記の図6~7に示す。

[0081]

図6は、本願発明に係る伝導性組成物よりなるはんだバンプ17で、回路基板 16とLSI18とを電気的に接続した様子を示す断面図である。

[0082]

図7は、本願発明に係る伝導性組成物層20で、回路基板19とQFP(Quad Flat Package)22のリード端子21とを電気的に接続した様子を示す断面図である。

[0083]

図8は、本願発明に係る伝導性組成物よりなるはんだボール24で、マザーボード23と、CSP(Chip Size Package)25とを電気的に接続した様子を示す断面図である。

[0084]

【実施例】

次に本発明の実施例及び比較例を詳述する。ただし、本願発明はこれらによって限定されるものではない。

[0085]

「実施例1]

平均粒径 $20\sim40~\mu$ mの基材のSn粉末(三井金属鉱業株式会社製)に対し、膜厚約 $2\sim4~\mu$ mのBi, Inをそれぞれ電解めっき法により形成して金属フィラーを作製した。

[0086]

そして、大日本インキ株式会社製のビスフェノールA型エポキシ系樹脂である EXA830LVP(10~40重量%)と上記金属フィラー(90~60重量%)とを混合攪拌し、170 \mathbb{C} -5分または150 \mathbb{C} -30分の条件で樹脂を硬化させた。

[0087]

熱伝導率はレーザーフラッシュ法によって測定した。測定結果を表1に示す。

[0088]

[実施例2]

平均粒径20~40μmの基材のΙn粉末に対し、膜厚約2~4μmのSnお

よびSn-Bi合金をそれぞれ電解めっき法により形成して金属フィラーを作製した。

[0089]

そして、大日本インキ株式会社製のビスフェノールA型エポキシ系樹脂である EXA830LVP(20重量%) と上記金属フィラー(80重量%)とを混合 攪拌し、150C-30分の条件で樹脂を硬化させた。

[0090]

熱伝導率はレーザーフラッシュ法によって測定した。測定結果を表1に示す。

[0091]

[実施例3]

平均粒径20~40 μ mの基材のPb粉末に対し、膜厚約2~4 μ mのSn-Bi合金等をそれぞれ電解めっき法により形成して金属フィラーを作製した。

[0092]

そして、大日本インキ株式会社製のビスフェノールA型エポキシ系樹脂である EXA830LVP (20重量%) と上記金属フィラー (80重量%) とを混合 攪拌し、150C-30分の条件で樹脂を硬化させた。

[0093]

熱伝導率はレーザーフラッシュ法によって測定した。測定結果を表1に示す。

[0094]

[比較例1]

大日本インキ株式会社製のビスフェノールA型エポキシ系樹脂であるEXA830LVPの30~40重量%に対して、窒化アルミニウム粉末を70~60重量%の割合で混合し、170℃-5分の条件で硬化した。そして、同様に熱伝導率の測定はレーザーフラッシュ法によって行った。

[0095]

この結果、表 1 に示すように本発明においてはフィラー材に金属粉末を用いることによってS n (基材) -B i, I n (被覆材)系では1. $8\sim 12$ W/m・K、P b またはI n (基材) -S n, B i, S n -B i (被覆材)系では9. $6\sim 12$. 5 W/m・Kの熱伝導率を確保でき、従来の無機物のフィラーを混合し

た接合組成物よりも冷却効率の高い接合材料を得ることができた。

[0096]

さらに、この樹脂とフィラーとの組成物による接合材料は高熱伝導性材料として用いているが、金属結合が確保でき電気的なパスも得られることから導電性組成物としても機能すると考えられる。

[009.7]

【表1】

表1 樹脂/フィラー組成物での各条件にて硬化したときの熱伝導率

	SampleNo.	基材/被覆材 混合比	74ラー/樹脂 混合比	硬化条件	硬化後接合体 熱伝導率(W/m·K)
実施例1	Sn-Bi-1	Sn/Bi	60/40	170℃-5分	1.8
	Sn-Bi-2	Sn/Bi	70/30	170℃-5分	2.5
	Sn-Bi-3	Sn/Bi	80/20	170℃-5 分	9.2
	Sn-Bi-4	Sn/Bi	90/10	170℃-5分	10
	Sn-In	Sn/In	90/10	150℃-30 分	12
	Sn-In-Bi	Sn/ln-Bi	80/20	150℃-30 分	9.5
実施例2	In-Sn	In/Sn	80/20	150℃-30分	12
	In-Sn-Bi	In/Sn-Bi	80/20	150°C-30 分	9.8
実施例3	Pb-Bi	Pb/Bi	80/20	150℃-30 分	9.6
	Pb-Sn-Bi	Pb/Sn-Bi	80/20	150℃-30 分	11.7
	Pb-Sn-In	Pb/Sn-In	80/20	150℃-30分	12.5
比較例		AIN	70/30	170℃-5分	2.2
	ſ	AIN	60/40	170℃-5 分	1.5

[0098]

なお、上記に開示した内容から、下記の付記に示した発明が導き出せる。

[0099]

(付記1) Sn, Bi, In, Pbおよびこれらの2以上の任意の組合わせによる合金との群から選ばれる、いずれか少なくとも2つの材料を互いに接触させてなる伝導性粒子。

[0100]

(付記2) 上記のいずれか少なくとも2つの材料の内の少なくとも2つの材料が、230℃未満の加熱により、融点が230℃未満の合金を生成し得ることを特徴とする付記1に記載の伝導性粒子。

[0101]

(付記3) 上記の互いに接触させてなる伝導性粒子が、上記のいずれか少なくとも2つの材料のうちの1つを基材とし、他の1つを被覆材料として被覆した伝導性粒子であることを特徴とする付記1または2に記載の伝導性粒子。

[0102]

(付記4) 上記のいずれか少なくとも2つの材料が、

Snと、

Bi, Inのうちから選ばれた少なくとも1種類の材料であることを特徴とする付記1~3のいずれかに記載の伝導性粒子。

[0103]

(付記5) 上記のいずれか少なくとも2つの材料が、

Pbと、

Sn, Bi, Inのうちから選ばれた少なくとも1種類の材料であることを特徴とする付記1~3のいずれかに記載の伝導性粒子。

[0104]

(付記6) 被覆材料の膜厚が基材の平均粒径の5%以上であることを特徴とする付記3~5のいずれかに記載の伝導性粒子。

[0105]

(付記7) 付記1~6のいずれかに記載の伝導性粒子と、

硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の 熱可塑性樹脂と

を含む伝導性組成物。

[0106]

(付記8) 上記の硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂が、エポキシ系,フェノール系,アクリル系の熱硬化性樹脂およびポリエチレン系、ポリエステル系、ポリプロピレン系,アクリル系の熱可塑性樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする付記7に記載の伝導性組成物。

[0107]

(付記9) 伝導性粒子の100重量部に対し、10~100重量部の熱硬化性

樹脂および/または熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする付記7または8に記載の伝導性組成物。

[0108]

(付記10) 230℃以上の融点を有する金属または合金の領域と、

230℃未満の融点を有する合金の領域と、

熱硬化樹脂および/または熱可塑性樹脂よりなる領域と を有する伝導性組成物層であって、

当該伝導性組成物層の上面と下面との少なくとも一部が、当該230℃未満の 融点を有する合金の領域によって結ばれている伝導性組成物層を有することを特 徴とする電子機器。

[0109]

(付記11) 230℃以上の融点を有する金属または合金の領域が、Sn, BiおよびPbの群から選ばれる、いずれか少なくとも1つの材料から構成されており、

230℃未満の融点を有する合金の領域が、Sn, Bi, InおよびPbの群から選ばれる、いずれか少なくとも2つの組合わせによる合金から構成されている

ことを特徴とする付記10に記載の電子機器。

[0110]

(付記12) 付記1~6のいずれかに記載の伝導性粒子と、

硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の 熱可塑性樹脂と

を含む伝導性組成物を、230℃未満の温度で熱処理して得られる伝導性組成物層を有することを特徴とする電子機器。

[0111]

(付記13) 上記の硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂もしくは熱硬化樹脂および/または熱可塑性樹脂が、エポキシ系,フェノール系,アクリル系の熱硬化性樹脂または熱硬化樹脂およびポリエチレン系、ポリエステル系、ポリプロピレン系,アクリル系の熱可

塑性樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする付記10~12のいずれかに記載の電子機器。

[0112]

(付記14) 付記10~13のいずれかに記載の伝導性組成物層を、半導体素子と冷却部材、半導体素子と基板、リード端子と基板の内の少なくとも一つの組合わせの間に有する電子機器。

[0113]

(付記15) 付記1~6のいずれかに記載の伝導性粒子と、

硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の 熱可塑性樹脂と

を含む伝導性組成物を付着させ、熱処理する工程を含む電子機器の製造方法であって、当該処理の終了時に当該組成物層が伝導性を有するようにする、電子機器の製造方法。

[0114]

(付記16) 上記熱処理は230℃未満の温度で行われることを特徴とする付記15に記載の電子機器の製造方法。

[0115]

(付記17) 上記の硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂が、エポキシ系,フェノール系,アクリル系の熱硬化性樹脂およびポリエチレン系、ポリエステル系、ポリプロピレン系,アクリル系の熱可塑性樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする付記15または16に記載の電子機器の製造方法。

[0116]

【発明の効果】

本発明によるフィラー粉末と樹脂との混合組成物を用いて樹脂層を形成し、低温の処理を行うことで、十分な伝導特性を有する樹脂層を形成することができる

[0117]

また、LSI素子等の電子部品と回路基板で構成してなる電子機器において、

この樹脂層を冷却部材と電子部品との間に形成することによって、両者の冷却部材と電子部品との間の接合を行えば、高い冷却効率を得ることができる。

[0118]

更に、本願発明によれば、十分な電気伝導特性を有する樹脂層を形成すること もできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

無機質フィラーを熱硬化樹脂中に分散させた、従来の伝導性組成物層の断面を示す。

【図2】

金属基材とそれを被覆する金属層とからなる伝導性粒子を樹脂に分散させた組成物が二つの面状体に挟まれた状態の断面を示す。

【図3】

図2の組成物を加熱した結果を示す。

【図4】

伝導性組成物層を、半導体素子と、冷却部材との間に挟んだ場合の断面図を示す。

【図5】

伝導性組成物層を、LSIと冷却部材との間に挟んだ場合の断面図を示す。

【図6】

伝導性組成物よりなるはんだバンプで、回路基板とLSIとを電気的に接続した様子を示す断面図である。

【図7】

伝導性組成物層で、回路基板とQFPのリード端子とを電気的に接続した様子を示す断面図である。

【図8】

伝導性組成物よりなるはんだボールで、マザーボードと、CSPとを電気的に 接続した様子を示す断面図である。

【符号の説明】

特2001-061326

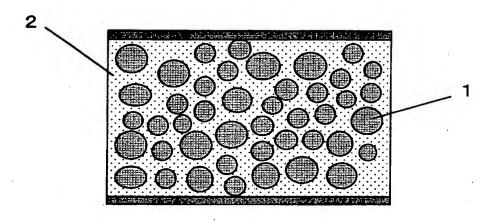
- 無機質フィラー 1
- 2 熱硬化樹脂
- 金属基材 3
- 4 金属層
- 5 樹脂
- 上層 6
- 下層 7
- 8. 合金領域
- 9 伝導性組成物層
- 半導体素子 1 0
- 1 1 ヒートシンク
- 1 2 はんだバンプ
- 1 3 回路基板
- LSI 1 4
- 1 5 ヒートスプレダ
- 1 6 回路基板
- 17 はんだバンプ
- LSI 1 8
- 1 9 回路基板
- 2 0 伝導性組成物層
- 2 1 リード端子
- QFP 2 2
- 2 3 マザーボード
- はんだボール 2 4
- CSP 2 5

2 4

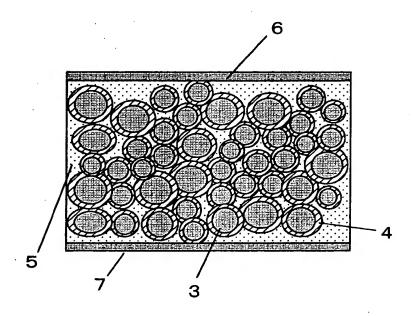
【書類名】

図面

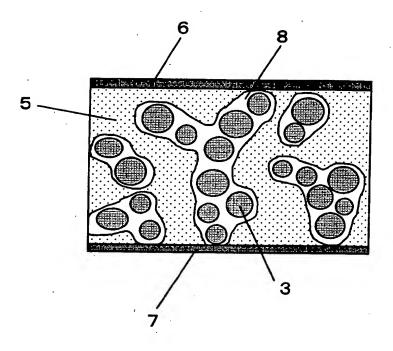
【図1】



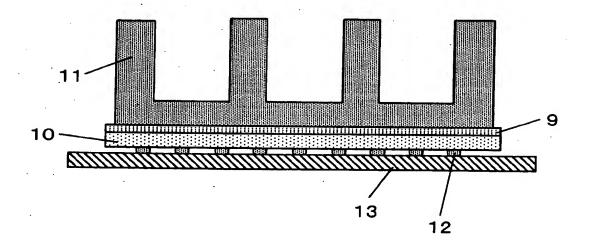
【図2】



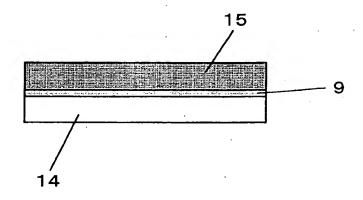
【図3】



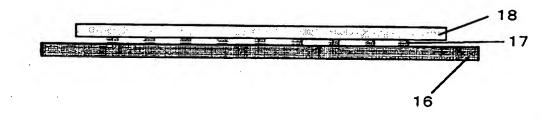
【図4】



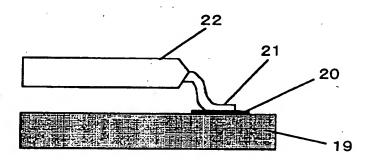
【図5】



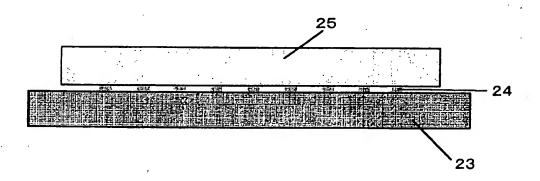
【図6】



【図7】



【図8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子部品間に形成することによって、電子部品間の熱伝導を促進でき、あるいは電子部品同士を電気的に接続することのできる伝導性組成物層およびその原材料となる伝導性粒子、伝導性組成物、この伝導性組成物層形成方法等を提供する。

【解決手段】 金属基材の上に金属被覆材料を被覆した伝導性粒子と、硬化温度が230℃未満の熱硬化性樹脂および/または融点が230℃未満の熱可塑性樹脂とを含む伝導性組成物を、230℃未満の温度で熱処理して伝導性組成物層を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号特

特願2001-061326

受付番号

50100311697

書類名

特許願

担当官

市川 勉

7644

作成日

平成13年 3月19日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005223

【住所又は居所】

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

【氏名又は名称】

富士通株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100094525

【住所又は居所】

神奈川県横浜市港北区新横浜3-9-5 第三東

昇ビル3階 林・土井 国際特許事務所

【氏名又は名称】

土井 健二

【代理人】

【識別番号】

100094514

【住所又は居所】

神奈川県横浜市港北区新横浜3-9-5 第三東

昇ビル3階 林・土井 国際特許事務所

【氏名又は名称】

林 恒徳

出願人履歴情報

識別番号

[000005223]

1. 変更年月日 1996年 3月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

氏 名 富士通株式会社